

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283350

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C08F222/02
C04B 24/26
C08F216/12
// C04B103:40

(21)Application number : 08-085540

(71)Applicant : SKW TROSTBERG AG

(22)Date of filing : 08.04.1996

(72)Inventor : ALBRECHT GERHARD
WEICHMANN JOSEF
PENKNER JOHANN
KERN ALFRED

(30)Priority

Priority number : 95 19513126 Priority date : 07.04.1995 Priority country : DE

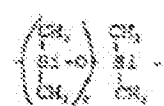
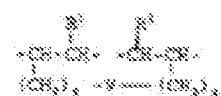
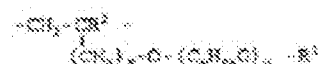
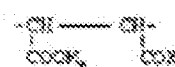
(54) COPOLYMER, PREPARATION THEREOF AND AQUEOUS SUSPENSION ADDITIVE MADE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain copolymers useful as additives for hydraulic binding agents having lasting liquefying action by using a specific compound and an unsaturated dicarboxylic acid derivative as the base.

SOLUTION: Desired copolymers are based on an oxyalkylene glycol alkenyl ether composed of structural groups represented by formula I and/or formula II

[wherein M is H, a monovalent or divalent metal cation, an ammonium ion or an organic amine group; a is 1 or 1/2; X is -OMa, -O-(CmH2mO)n-R1; R1 is H, a 1-20C aliphatic hydrocarbon group, a 5-8C alicyclic hydrocarbon group, 6-14C aryl, -NHR2 or NR22; m is 2-4; n is 0-100; R2 is R1 or -CONH2; and Y is O or NR2];



structural groups represented by formula III (wherein R₃ is H or a 1-5C aliphatic hydrocarbon group; and p is 0-3); and structural groups represented by formula IV or formula V {wherein S is H, COOMa or COOR₅; T is a group of -WR₇ [wherein W is a group of formula IV (wherein r is 2-100); and R₇ is R₁ or the like] or the like; R₄ is H or CH₃; V is W or the like; and z is 0-4}, respective structural groups being in predetermined amounts; and an unsaturated dicarboxylic acid derivative.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283350

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 222/02	MLP		C 0 8 F 222/02	MLP
C 0 4 B 24/26			C 0 4 B 24/26	H B
C 0 8 F 216/12	MKX		C 0 8 F 216/12	MKX
// C 0 4 B 103:40				

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-85540
(22) 出願日 平成8年(1996)4月8日
(31) 優先権主張番号 1 9 5 1 3 1 2 6 . 6
(32) 優先日 1995年4月7日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390009025
エス カー ヴェー トローストベルク
アクチエンゲゼルシャフト
SKW TROSTBERG AKTIE
NGESELLSCHAGT
ドイツ連邦共和国 トローストベルク ド
クトル-アルベルト-フランク-シュトラ
ーセ 32
(72) 発明者 ゲールハルト アルブレヒト
ドイツ連邦共和国 トローストベルク ハ
ーゲナウアー-シュトラ-セ 19
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリマー、その製造方法、これからなる水性懸濁液用添加剤

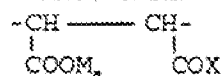
(57) 【要約】

【課題】 すぐれた、持続性の流動作用を有し、結合剤混合物に高い割合の気孔を取り込まず、しかも硬化した建築材料の強度および安定性を損なわない水硬性結合剤用添加剤として使用されるコポリマーを提供する。

【解決手段】 前記コポリマーはオキシアルキレングリコールアルケニルエーテルおよび不飽和ジカルボン酸誘導体およびビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物からなる。

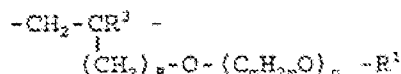
【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 式Iaおよび/またはIb:

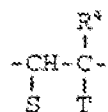


Ia

〔式中、
Mは水素原子、一価または二価の金属カチオン、アンモニウムイオン、有機アミン基を表し、
aは1またはMが二価の金属カチオンである場合は1/2であり、
Xは同様に ---OM_a または $\text{---O---(C}_m\text{H}_{2m}\text{O)}_n\text{---R}^1$ を表し、 R^1 はH、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個のC原子を有する脂環式炭化水



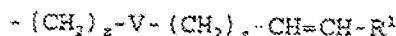
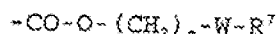
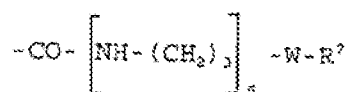
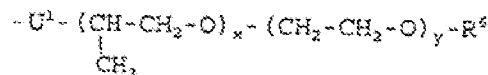
〔式中、 R^2 はH、1~5個のC原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、
pは0~3であり、
 R^1 、m、nは前記のものを表す〕の構造基1~89モ



IIIa

〔式中、
Sは ---H 、 ---COOM_a 、 ---COOR^5 を表し、
Tは

【化4】



Sが ---COOR^5 または COOM_a の場合は COOR^5 を表し、

U^1 は ---CO---NH--- 、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ を表し、

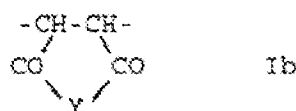
U^2 は ---NH---CO--- 、 ---O--- または $\text{---OCH}_2\text{---}$ を表し、

Vは $\text{---O---CO---C}_6\text{H}_5\text{---CO---O---}$ または ---W--- を表し、

Wは

【化5】

【化1】



率基、6~14個のC原子を有する置換されていてもよいアリール基、 ---NHR^2 および/または ---NR^2 を表し、mは2~4であり、nは0~100であり、 R^2 は R^1 または ---CO---NH_2 を表し、およびYはO、 NR^2 を表す〕の構造基10~90モル%、

b) 式II:

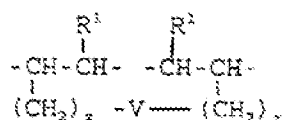
【化2】

II

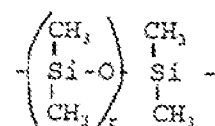
ル%、および

c) 式IIIaまたはIIIb

【化3】



IIIb



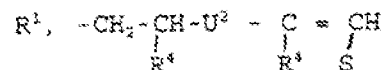
を表し、

R^1 はH、 CH_3 を表し、

R^2 は3~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個のC原子を有する脂環式炭化水素基、6~14個のC原子を有するアリール基を表し、

R^3 は

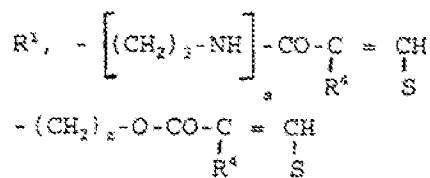
【化6】



を表し、

R^7 は

【化7】



を表し、

rは2～100であり、sは1、2であり、zは0～4であり、xは1～150であり、yは0～15である」の構造基0.1～10モル％からなるオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルおよび不飽和ジカルボン酸誘導体をベースとするコポリマー。

【請求項2】 式Iaおよび/またはIbの構造基40～55モル％、式IIの構造基40～55モル％および式IIIaまたはIIIbの構造基1～5モル％からなる請求項1記載のコポリマー。

【請求項3】 Mがナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンの群から選択される一価または二価の金属カチオンを表す請求項1または2記載のコポリマー。

【請求項4】 R³がフェニルの場合にフェニル基が更にヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホン酸基により置換されている請求項1から3までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項5】 式IIにおいてpが0であり、mが2である請求項1から4までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項6】 式I、IIおよびIIIの構造基の合計に対して更に構造基50モル％まで、特に20モル％までを含有し、そのモノマーがビニル誘導体、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体である請求項1から5までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項7】 モノマーのビニル誘導体としてスチレン、エチレン、プロピレン、イソブテンまたは酢酸ビニルを含有する請求項6記載のコポリマー。

【請求項8】 モノマーのアクリル酸誘導体としてアクリル酸またはメチルアクリレートを含む請求項6記載のコポリマー。

【請求項9】 モノマーのメタクリル酸誘導体としてメタクリル酸、メチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートを含む請求項6記載のコポリマー。

【請求項10】 平均分子量1000～200000を有する請求項1から9までのいずれか1項記載のコポリマー。

【請求項11】 請求項1から10までのいずれか1項記載のコポリマーを製造する方法において、不飽和ジカルボン酸誘導体10～90モル％、オキシアルキレングリコール—アルケニルエーテル9～89モル％およびビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサ

ン化合物またはエステル化合物0.1～10モル％をラジカル開始剤を用いて重合することを特徴とするコポリマーの製造方法。

【請求項12】 不飽和ジカルボン酸誘導体40～55モル％、オキシアルキレングリコール—アルケニルエーテル40～55モル％およびビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物1～5モル％を使用する請求項11記載の方法。

【請求項13】 式I、IIおよびIIIによる構造基を有するモノマーに対してビニル誘導体、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体更になお50モル％までを共重合する請求項11または12記載の方法。

【請求項14】 重合を水溶液中で20～100℃の温度で実施する請求項11から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 水溶液中のモノマーの濃度が30～50重量％である請求項14記載の方法。

【請求項16】 重合を溶剤を使用せずにラジカル開始剤を用いて20～150℃の温度で実施する請求項11から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項17】 請求項1から10までのいずれか1項記載のコポリマーからなる無機結合剤をベースとする水性懸濁液用添加剤。

【請求項18】 無機結合剤の重量に対して0.01～10重量％の量で使用する請求項17記載の添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルおよび不飽和ジカルボン酸誘導体をベースとするコポリマー、その製造方法および加工および硬化工程においてこれから製造される建築材料の特性を改良するための水硬性結合剤、特にセメント用添加剤としてのこのコポリマーの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】粉末状無機または有機物質、たとえば粘土、磁器スラッジ、シリケート粉、白亜、カーボンブラック、岩石粉、顔料、クルク、プラスチック粉末および水硬性結合剤の水性スラリーに加工能力、すなわち混練能力、塗布能力、噴霧能力、圧送能力または流動性を改良するためにしばしば分散剤の形の添加剤を添加することが周知である。この一般にイオン基を有する添加剤は固体の凝集物を崩壊し、形成された粒子を分散させ、このようにして特に高濃縮した懸濁液の加工能力を改良することができる。この効果は水硬性結合剤、たとえばセメント、石灰、石膏または無水石膏を含む建築材料混合物を製造する際に意図的に利用される。

【0003】前記結合剤をベースとするこの建築材料混合物を使用できる、加工可能な形に移行するために、一般に後の水和または硬化工程に必要であるよりも著しく多くの混合水が必要である。過剰の、後で蒸発する水に

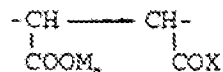
より形成される構造体中の中空部分は著しく劣った機械的強度および安定性を生じる。

【0004】所定の加工強度においてこの過剰の水割合を減少するおよび／または所定の水／結合剤割合において加工能力を改良するために、一般に減水剤または流動化剤とよばれる添加剤を使用する。この種の剤として特にナフタリンまたはアルキルナフタリンスルホン酸をベースとする重縮合生成物（欧州特許公開第214412号明細書）またはスルホン酸基を有するメラミンホルムアルデヒド樹脂（ドイツ特許第1671017号明細書）が公知である。

【0005】これらの添加剤の欠点は、特にコンクリート構造中にごく短い時間にわたって際立った液化作用が残留するという事実である。短時間のコンクリート混合物の加工能力の低下（スランブロス）は特に新たなコンクリートの製造と導入の間にたとえば長い搬送および輸送工程に起因して多くの時間が存在するところで問題を生じることがある。

【0006】この種の流動化剤を採掘および屋内領域（石膏ボード乾燥、コンクリート建材製造）で使用する場合には、製品中に製造に起因して含まれる有毒のホルムアルデヒドの放出およびそれとともにかなりの作業衛生的負荷を生じることがあるところ付加的な問題が生じる。この理由から、たとえば欧州特許公開第306449号明細書に相当して、そのかわりにマレイン酸モノエステルおよびスチレンからなるホルムアルデヒド不含有のコンクリート流動化剤を開発することがすでに試みられた。コンクリート混合物の流動作用はこの添加剤を用いて十分に長い時間にわたって維持することができるが、流動化剤の水性調製物の保存後にポリマーのエステルの加水分解に起因して本来存在するきわめて高い分散作用が急速に失われる。

【0007】欧州特許公開第373621号明細書に相当するアルキルポリエチレングリコールアリルエーテルおよび無水マレイン酸からなる流動化剤においてはこの



Ia

【0013】に相当する不飽和ジカルボン酸誘導体である。

【0014】式Iaに相当するジカルボン酸誘導体においてMは水素原子、一価または二価の金属カチオン、アンモニウムイオン、有機アミン基を表し、aは1であるかまたはMが二価のカチオンである場合は1/2である。その場合は同様にaが1/2であるM₂を有する基といっしょにMを介する架橋が得られ、これはaが1/2であるM₂として理論的にのみ存在する。

【0015】一価または二価の金属カチオンとして有利

問題は生じない。しかしながらこの生成物はすでに記載のものと同様に好ましくない高い割合の気孔をコンクリート混合物に取り込み、これにより硬化した建築材料の強度および安定性を生じる界面活性化化合物である。

【0008】この理由からこのポリマー化合物の水溶液に消泡剤、たとえばトリブチルホスフェート、シリコーン誘導体および種々の水溶性アルコールを固体含量に対して0.1〜2重量%の濃度範囲で添加することが必要である。これらの成分の混入および相当する製剤の保存安定の均一な形の維持はエマルジョンの形のこの消泡剤を添加する場合でさえもかなり困難に行われる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、技術水準に相当する前記欠点を有せず、すぐれた、持続性の液化作用を有し、十分な保存安定性を有し、更に気孔を取り込む特性を伴わない、従って相当する生成物を使用する場合に消泡剤の使用を省くことができる新規ポリマー化合物を提供することである。

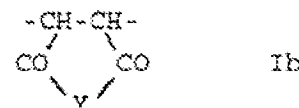
【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記課題は、本発明により、請求項1記載のコポリマーにより解決される。すなわち驚異的にも、本発明によるオキシアルキレングリコール---アルケニルエーテルおよび不飽和ジカルボン酸誘導体をベースとするコポリマーが際立った液化作用を有し、この作用を十分に長い時間にわたって維持することができ、この場合に相当する硬化した建築材料または建築部材の適用技術的特性、たとえば強度および安定性に不利に作用しないことが判明した。更に本発明によるコポリマーは良好な保存安定性を有し、これは同様に予測されなかったことである。

【0011】本発明に相当するコポリマー化合物は少なくとも3つの構造基a)、b)およびc)からなる。第1の構造基a)は式IaまたはIb:

【0012】

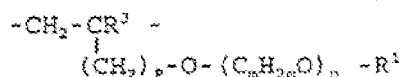
【化8】



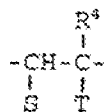
にはナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンまたはマグネシウムイオンを使用する。有機アミン基として有利には第一級、第二級または第三級のC₁〜C₂₀-アルキルアミン、C₁〜C₂₀-アルカノールアミン、C₅〜C₈-シクロアルキルアミンおよびC₅〜C₁₀-アリールアミンから誘導される置換されたアンモニウム基を使用する。相当するアミンの例はプロトン化した（アンモニウムの）形のメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミ

ン、ジシクロヘキシルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミンである。更にXは同様に-O-M。または-O-(C₆H₅mO)_n-R₁を表し、式中のR₁はH、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個のC原子を有する脂環式炭化水素基、6~14個のC原子を有するアリール基を表し、該基はなお置換されていてもよく、mは2~4であり、nは0~100であってもよい。この場合に脂肪族炭化水素基は線状または分枝鎖状および飽和または不飽和であってもよい。

【0016】有利なシクロアルキル基としてシクロペンチル基またはシクロヘキシル基、有利なアリール基としてフェニル基またはナフチル基が考慮され、これは特にヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホン酸基によりなお置換されていてもよい。このために選択的にX



【0020】に相当する第2の構造基において、R³は再び水素原子または1~5個のC原子を有する脂肪族炭化水素基（これは同様に線状または分枝鎖状または不飽和であってもよい）を表す。pは0~3の値を有してもよく、R、mおよびnは前記のものを表す。有利な実施態様により、式I Iにおいてpは0であり、mは2または3であり、従ってポリエチレンオキシドまたはポリプ



IIIa

【0023】に相当する。

【0024】式I I I aにおいてR³はアクリル酸またはメタクリル酸誘導体であるかによりHまたはCH₃であってもよい。この場合にSは-H、-COOM、または-COOR⁵を表してもよく、式中のaおよびMは前記のものを表し、R⁵は3~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~8個のC原子を有する脂環式炭化水素基または6~14個のC原子を有するアリール基であってもよい。脂肪族炭化水素基は同様に線状または分枝鎖状、飽和または不飽和であってもよい。有利な脂環式炭化水素基は再びシクロペンチル基またはシクロヘキシル基および有利なアリール基、フェニル基またはナフチル基である。Tが-COOR⁵の場合はSはCOOM。または-COOR⁵である。TおよびSがCOOR⁵である場合は相当する構造基はジカルボン酸エステルから誘導される。

【0025】このエステル構造単位のほかに構造基c)はなおほかの疎水性の構造単位を有することができる。これにはポリプロピレンオキシド誘導体または

【0026】

はなお-NHR²および/または-NR²₂を表してもよく、これは相当する不飽和ジカルボン酸のモノまたはジ置換されたモノアミドに相当し、この場合にR²は再びR¹と同じであってもよく、またはそのかわりに-CO-NH₂を表してもよい。

【0017】式I aに相当するジカルボン酸誘導体の代わりに構造基a) (ジカルボン酸誘導体)は式I bに相当する環状の形で存在してもよく、式中のYはO (=酸無水物)またはNR² (酸イミド)を表してもよく、R²は前記のものを表す。

【0018】オキシアリキレングリコール-アルキルエーテルから誘導される式I I :

【0019】

【化9】

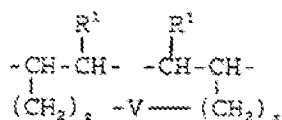
II

ロピレンオキシド-ビニルエーテルから誘導される構造基である。

【0021】第3の構造基c)は式I I I aまたはI I I b :

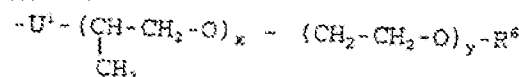
【0022】

【化10】



IIIb

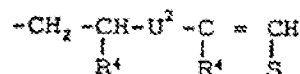
【化11】



【0027】を有するポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシド誘導体が属し、この場合にxは1~150の値を有し、yは0~15の値を有する。この場合にポリプロピレンオキシド (=ポリエチレンオキシド) 誘導体は基U¹を介して式I I I aに相当する構造基c)のエチル基と結合していてもよく、式中のU¹は-CO-NH-、-O-または-CH₂-O-であってもよい。この場合に式I I I aに相当する構造基の相当するアミドエーテル、ビニルエーテルまたはアリルエーテルが該当する。この場合にR⁶は再びR¹ (R¹の意味は前記参照) または

【0028】

【化12】



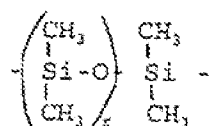
【0029】であってもよく、式中のU²は—NH—CO—、—O—または—OCH₃—を表してもよく、Sは前記のものを表す。この化合物は式I I I aに相当する二官能性アルケニル化合物のポリプロピレンオキシド（—ポリエチレンオキシド）誘導体である。

【0030】ほかの疎水性の構造単位として式I I I aに相当する化合物はポリジメチルシロキサン基を有することができ、これは式I I I aにおいてT=—W—R⁷に相当する。

【0031】この場合にWは

【0032】

【化13】



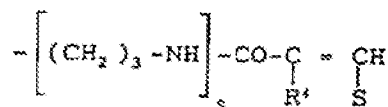
【0033】（以下ポリジメチルシロキサン基と記載する）を表し、R⁷はR¹であってもよく、この場合にrは2～100の値を有してもよい。

【0034】ポリジメチルシロキサン基Wは直接式I I I aのエチレン基に結合されるだけでなく、なお基：—CO—[NH—(CH₂)₃]_s—W—R⁷または—CO—O—(CH₂)_z—W—R⁷を介して結合されていてもよく、式中のR⁷は有利にはR¹を表し、sは1または2およびzは0～4であってもよい。

【0035】更にR⁷はなお

【0036】

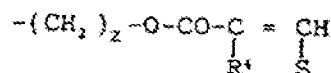
【化14】



【0037】または

【0038】

【化15】



【0039】であってもよい。

【0040】この場合に相当するアミド基またはエステル基を介して互いに結合し、その際1つのエチレン基のみが共重合している式I I I aに相当する適当な二官能性のエチレン化合物が該当する。

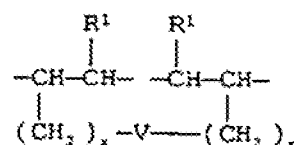
【0041】T=—(CH₂)_x—V—(CH₂)_y—CH=CH—R¹を有する式I I I aの化合物を用いて同様に反応し、式中のxは0～4であり、Vはポリジメチルシロキサン基Wまたは—O—CO—C₆H₄—CO—O基であってもよく、R¹は前記のものを表す。この化合物は相当するジアルケニル—フェニル—ジカルボン酸エ

ステルまたはジアルケニル—ポリジメチルシロキサン誘導体から誘導される。

【0042】本発明の範囲内で、二官能性のエチレン化合物の1つだけでなく2つのエチレン基を共重合することも可能である。これは主に式I I I b：

【0043】

【化16】



II I b

【0044】に相当する構造基に相当し、式中のR¹、Vおよびzはすでに記載されたものを表す。

【0045】コポリマーが式I aおよび/またはI bの構造基10～90モル%、式I Iの構造基1～89モル%および式I I I aまたはI I I bの構造基0.1～10モル%からなることが本発明の特徴であると認められる。有利にはこのコポリマーは式I aおよび/またはI bの構造基40～55モル%、式I Iの構造基40～55モル%および式I I I aまたはI I I bの構造基1～5モル%からなる。有利な実施態様により、本発明のコポリマーは構造基a)、b)およびc)の合計に対して更になお50モル%まで、特に20モル%までの構造基を含有し、このモノマーはビニル誘導体、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体である。

【0046】有利にはモノマーのビニル誘導体はスチレン、エチレン、プロピレン、イソブテンまたは酢酸ビニルの群から選択される化合物から誘導される。有利なモノマーのアクリル酸誘導体として付加的な構造基は特にアクリル酸またはメチルアクリレートから誘導される。有利なモノマーのメタクリル酸誘導体としてメタクリル酸、メチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートが考慮される。

【0047】本発明によるコポリマーの特別の利点は、構造単位a)～c)のモル割合を相当するコポリマーにおいて極性基と非極性基の計量した比を生じるように調整することができ、これにより相当する生成物の界面活性特性の意図的な制御が可能であることにある。

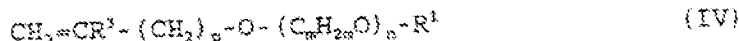
【0048】この場合に繰り返し構造単位の数に制限されないが、コポリマーが平均分子量1000～200000を有するように構造単位の数进行调整することが特に有利であると判明し、その際所望の分子量をまず無機結合剤（ポルトランドセメント、無水石膏、石膏等）の種類および使用分野（流動化コンクリート、無水石膏エストラヒ、石膏ボード製造）に合わせる。

【0049】本発明のコポリマーの水溶性調整物は巨大分子構造中の親水性基および疎水性基の交換により露出点を有し、これは有利には20～80℃であり、有利には

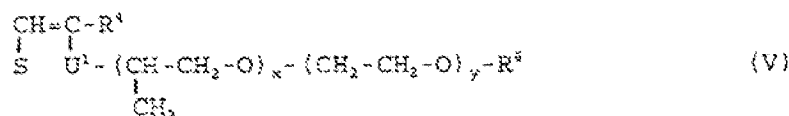
構造単位c)の割合により任意に制御できる。

【0050】本発明のコポリマーの製造は種々の方法で実施できる。この場合に不飽和ジカルボン酸誘導体10～90モル％、オキシアルキレングリコール—アルケニルエーテル9～89モル％およびビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物0.1～10モル％をラジカル開始剤を用いて重合することが重要である。式1aまたは1bの構造基を生じる不飽和カルボン酸誘導体として有利にはマレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ウレイド、マレイン酸イミドおよび無水マレイン酸、およびフマル酸を使用する。

【0051】水性調製物中の加水分解安定性により特に有利にはマレイン酸、マレイン酸モノアミドおよびウレイドをベースとするコポリマーを使用する。マレイン酸またはフマル酸の代わりにこれらの一価または二価の金属塩、有利にはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩またはマグネシウム塩、これらのアンモニウム塩またはこれらの有機アミン基を有する塩を使用することが



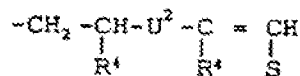
【0055】の有利なオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルにおいてR¹はHまたは1～5個のC原子を有する脂肪族の炭化水素基を表し、pは0～3であり、R²、mおよびnはすでに記載のものを表す。この場合にポリエチレングリコールモノビニルエーテル(p=0およびm=2)の使用が特に有利であると判明し、その際nは有利には2～15の値を有する。



【0058】に相当する誘導体を使用し、式中のSは有利にはHまたはCOOM₂、U¹は—CO—NH—、—O—または—CH₂O—であってもよく、すなわちこれは相当するポリプロピレングリコール誘導体またはポリプロピレングリコール—ポリエチレングリコール誘導体の酸アミドエーテル、ビニルエーテルまたはアリルエーテルである。xの値は1～150であり、yの値は0～15である。R²は再びR¹であってもよく、または

【0059】

【化19】



【0060】を表してもよく、式中のU²は—NH—CO—、—O—および—OCH₂—であり、Sは—COOM₂および有利にはHである。

【0061】R²がR¹であり、R¹が有利にはHである場合はポリプロピレングリコール(—ポリエチレングリ

コール)モノアミドまたは相当するアクリル酸(S=H, R¹=H)誘導体、メタクリル酸(S=H, R¹=CH₃)誘導体またはマレイン酸(S=COOM₂, R¹=H)誘導体のエーテルである。このモノマーの例はマレイン酸—N—(メチルポリプロピレングリコール)モノアミド、マレイン酸—N—(メトキシ—ポリプロピレングリコール—ポリエチレングリコール)モノアミド、ポリプロピレングリコールビニルエーテルおよびポリプロピレングリコールアリルエーテルである。

【0052】アリール基に結合した有利な置換基はヒドロキシル基、カルボキシル基またはスルホン酸基である。マレイン酸またはフマル酸モノアミドの場合は基—NR²の基R²はR¹と同じである。不飽和ジカルボン酸誘導体は有利には40～55モル％の量で使用する。

【0053】本発明のコポリマーを製造するための第2の本発明に必須の成分はオキシアルキレングリコール—アルケニルエーテルであり、これは有利には40～55モル％の量で使用する、相当する式IV:

【0054】

【化17】

(IV)

【0056】構造基c)を導入するための第3の本発明に必須の成分として有利にはビニル系のポリアルキレングリコール化合物、ポリシロキサン化合物またはエステル化合物1～5モル％を使用する。有利なビニル系のポリアルキレングリコール化合物として式V:

【0057】

【化18】

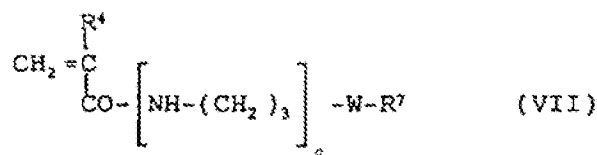
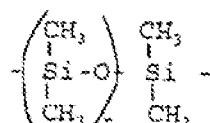
【0062】R²がR¹でない場合はポリプロピレングリコール(—ポリエチレングリコール)誘導体がアミド基またはエーテル基(—O—または—OCH₂—)を介して互いに結合している二官能性ビニル化合物である。この化合物の例はポリプロピレングリコール—ビス—マレインアミド酸、ポリプロピレングリコールジアクリルアミド、ポリプロピレングリコールジメタクリルアミド、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテルである。

【0063】有利なビニル系のポリシロキサン化合物として式VI:



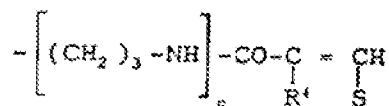
【0065】に相当する誘導体を使用し、式中のR⁴はHおよびCH₃であり、Wは

【0066】
【化21】



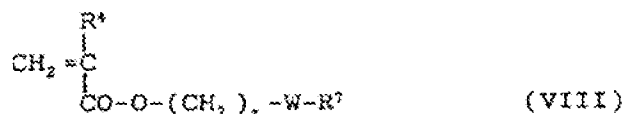
【0070】に相当する誘導体が該当し、式中のSは1または2であってもよく、R⁴およびWは前記のものを表し、R⁷はR⁴または

【0071】
【化23】



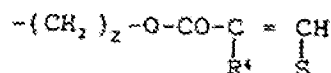
【0072】であってもよく、Sは有利には水素原子である。

【0073】ビニル官能基を有するこのモノマー (R⁷



【0076】に相当する有利な誘導体が該当し、式中のzは0~4であってもよく、R⁴またはWは前記のものを表す。R⁷はR⁴または

【0077】
【化25】



【0078】であってもよく、式中のSは有利には水素原子を表す。このモノビニル系の化合物 (R⁷=R⁴) の例はポリジメチルシロキサンー (1-プロピル-3-ア

【0064】
【化20】

【0067】であり、rは2~100であり、R⁷は有利にはR⁴である。このモノマーの例はモノビニルポリジメチルシロキサンである。

【0068】ほかのビニル系のポリシロキサン化合物として式VIII:

【0069】
【化22】

=R⁴) の例はポリジメチルシロキサンプロピルマレインアミド酸またはポリジメチルシロキサンジプロピレンアミノマレインアミド酸である。R⁷がR⁴でない場合はジビニル化合物、たとえばポリジメチルシロキサンービスー (プロピルマレインアミド酸) またはポリジメチルシロキサンービスー (ジプロピレンアミノマレインアミド酸) である。

【0074】ほかのビニル系のポリシロキサン化合物として式VIII:

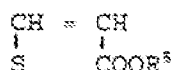
【0075】
【化24】

クリレート) またはポリジメチルシロキサンー (1-プロピル-3-メタクリレート) である。

【0079】R⁷がR⁴でない場合はジビニル化合物、たとえばポリジメチルシロキサンービスー (1-プロピル-3-アクリレート) またはポリジメチルシロキサンービスー (1-プロピル-3-メタクリレート) である。

【0080】本発明の範囲のビニル系のエステル化合物として有利には式IX:

【0081】
【化26】



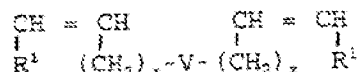
(IX)

【0082】に相当する誘導体を使用し、式中のSはOOM。または $-\text{COOR}^5$ を表し、 R^5 は3～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～8個のC原子を有する脂環式炭化水素基および6～14個のC原子を有するアリール基であってもよく、aおよびMは前記のものを表す。このエステル化合物の例はジ-n-ブチルマレイネートまたはフマレートまたはモノ-n-ブチルマレイネートまたはフマレートである。

【0083】更に式X：

【0084】

【化27】



【0085】に相当する化合物を使用することができ、式中のxは0～4であってもよく、R¹はすでに記載のものを表す。この場合にVはW（従ってポリジメチルシロキサン基）であってもよく、これはジアルケニルポリジメチルシロキサン化合物、たとえばジビニルポリジメチルシロキサンに相当する。このために選択的にVは $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ であってもよい。この化合物はジアルケニルフタル酸誘導体である。このフタル酸誘導体の典型的な例はジアリルフタレートである。

【0086】構造基(c)を形成する化合物の分子量は広い範囲で変動することができ、有利には150～10000である。

【0087】有利な実施例により、式I、IIおよびIIIによる構造基を有するモノマーに対してなお50モル％まで、特に20モル％までビニル誘導体、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体を重合する。モノマーのビニル誘導体として有利にはスチレン、エチレン、プロピレン、イソブテンまたは酢酸ビニルを使用し、モノマーのアクリル酸誘導体として有利にはアクリル酸またはメチルアクリレートを使用し、一方モノマーのメタクリル酸誘導体として最終的に有利にはメタクリル酸メチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。

【0088】本発明に相当するコポリマーは通常の方法により製造することができる。特別の利点は、本発明により溶剤を使用せずにまたは水溶液中で作業できることである。両方の場合に圧縮せずに、従って安全技術的に問題のない反応である。

【0089】本発明の方法を水溶液中で実施する場合は、20～100℃で通常ラジカル開始剤を用いて重合を実施し、その際水溶液の濃度を有利には30～50重量％に調整する。有利な実施態様により、この場合にラジカル重合を酸性のpH範囲、特に4.0～6.5のpH

H値で実施することができ、その際従来の開始剤、たとえば H_2O_2 を使用することができ、憂慮されるエーテル分解を生じることがなく、収率を著しく損なうことがない。

【0090】本発明の方法において、有利には不飽和ジカルボン酸誘導体を一部中和した形で水溶液中で、有利には重合開始剤と一緒に装入し、受け器内で必要な反応温度が達成されるとすぐに残りのモノマーを供給するように作動する。

【0091】過酸化物開始剤の活性化増加を低下することができる重合助剤を別々に添加する場合は、比較的低い温度で共重合を実施することができる。ほかの有利な実施態様により不飽和ジカルボン酸誘導体およびラジカル形成剤を別々または一緒に反応受け器の流入口に供給することができ、これにより熱排出の問題を理想的な方法で解決することができる。

【0092】使用される重合開始剤、活性剤およびそのほかの助剤、たとえば分子量調節剤の種類は相対的に問題なく、すなわち開始剤として通常のラジカル供与剤、たとえば過酸化水素、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムペルオキソ二硫酸塩、ヒープチルヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ナトリウムペルオキシド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾビス(イソブチロニトリル)等を使用する。レドックス系を使用する場合は前記開始剤を還元作用する活性剤と組み合わせる。この種の還元剤の例はFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、アルカリ金属亜硫酸塩およびメタ二亜硫酸塩、次亜硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素等である。

【0093】本発明のコポリマーの特別の利点は、溶剤を使用せずに使用できるという事実であり、これにより通常ラジカル開始剤を用いて60～150℃の温度で実施することができる。この変更例は経済的な理由から特に本発明のコポリマーを水不溶の形で直接本発明のコポリマーの使用に供給すべきである場合に適用することができる、それというのもこの場合にたとえば噴霧乾燥による費用のかかる溶剤、特に水の分離を省くことができるからである。

【0094】本発明のコポリマーは特に無機結合剤、たとえばセメント、石灰および石膏をベースとする水性懸濁液用の添加剤としてきわめて適している。この場合に無機結合剤の重量に対して0.01～10重量％、有利には0.05～3重量％の量で使用する。この場合にコポリマーはすぐれた、持続性の液化作用を有し、相当する結合剤混合物に高い割合の気孔を取り込むことができ、この場合に硬化した建築材料の強度および安定性の

損失を甘受しなくてよい。

【0095】

【実施例】本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0096】例1

温度計、攪拌器、還流冷却機および分離流入口のための2つの接続部分を有する反応容器に水270gを装入した。攪拌下で無水マレイン酸32.7g(0.334mol)および50%水酸化ナトリウム水溶液25.0gを添加し、その際冷却により温度を30℃未満に保った。引き続き攪拌下で硫酸鉄七水和物100mgおよび30%過酸化水素18.5gを添加し、分離流入容器から一方でヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物5.1gおよび水12.5gからなる溶液(流入1)を75分におわたっておよび他方でメチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)155g(0.310mol)およびポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)12.1g(0.006mol)からなる溶液(流入2)を60分におわたって添加した。

【0097】添加終了後35℃でなお30分攪拌し、反応混合物を25℃に冷却した。20%水酸化ナトリウム水溶液56.3gを添加することにより7.60のpH値を調整した。黄色に着色した濁った水性調製物583gが得られ、これは固体含量37.4重量%を有した。

【0098】例2

例1に記載されたと同様に実施した、ただし以下の組成のビニルエーテル流入物(流入2)を用いた。

【0099】メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)155.0g(0.310mol)

ポリジメチルシロキサンービス(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)(分子量5400)7.4g(0.001mol)

添加終了後反応混合物はpH値5.02を有し、引き続き20%水酸化ナトリウム水溶液(58.3g)で中和した。最終生成物中に固形物35.5重量%が見出された。

【0100】例3

以下の流入2の成分を用いて例1を繰り返した。

【0101】メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)116.0g(0.232mol)

スチレン9.1g(0.875mol)

ポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)5.2g(0.0026mol)

20%水酸化ナトリウム溶液で中和後得られた、水分散した反応生成物は残留モノマーのスチレンを含有せず、固体含量33.7重量%を有した。

【0102】例4

例1に記載の反応器に水160gおよびN-(4-スルホフェニル)マレイン酸モノアミド二ナトリウム塩5.2g(0.175mol)を装入した。攪拌下で無水マレイン酸1.5g(0.015mol)、硫酸鉄七水和物50mgおよび30%過酸化水素9.3gを順次添加した。反応温度26℃を調整後分離流入口から水6.3g中のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物2.6gの溶液を75分の時間におわたっておよびメチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)77g(0.154mol)およびポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)2.5g(0.001mol)からなる混合物を60分の時間におわたって添加した。添加終了後35℃でなお30分攪拌し、25℃に冷却し、20%水酸化ナトリウム9.59gを添加することによりpH値7.50を調整した。

【0103】固体含量37.5重量%を有する暗い濁った混合物591gが得られた。

【0104】例5

例1を繰り返した、ただし流入1のポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)の代りに、平均分子量2000g/molのポリメトキシプロピレンオキシド-ブロック-エチレンオキシド-ブロック-ポリプロピレングリコールアミン(PO32+EO3)と3.5g(0.0018mol)の量の無水マレイン酸との反応生成物を使用した(最終生成物の固形物割合:36.4重量%、収量591g)。

【0105】例6

平均分子量600g/molの一官能性エチレングリコール/ポリプロピレングリコールアミン(PO9+EO1)と無水マレイン酸との反応混合物を用いて例5を繰り返した。淡い褐色に着色した最終生成物は固形物割合36.2重量%を有した。

【0106】例7

例1に記載と同様の反応を実施した、ただし以下の組成の流入2を用いた。

【0107】メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)155.0g(0.310mol)

無水マレイン酸1.6g(0.016mol)

マレイン酸ジ-n-ブチルエステル5.6g(0.025mol)

中和後、固体含量36.5重量%を有する帯黄色に着色したわずかに濁った水溶液590gが残留した。

【0108】例8

例7で使用されたマレイン酸ジ-n-ブチルエステルの代りに使用したフタル酸ジアリルエステル5.6g(0.023mol)を用いて例7を繰り返した。固体含量36.5重量%を有するコポリマーのかなり濁ったエマルジョン595gが得られた。

【0109】例9

コポリマーを水溶液中で

無水マレイン酸18.2g(0.186モル)

ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(分子量550)92.7g(0.169モル)およびポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)4.0g(0.002モル)

から製造した。例1〜8に記載の方法と異なり、オキシアルキレンアルケニルエーテルを完全に予め入れ、供給しなかった。褐色の濁った最終生成物は固形物29.4重量%を有した。

【0110】例10

無水マレイン酸18.2g(0.186モル)

ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(分子量550)46.4g(0.084モル)

ポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)4.0g(0.002モル)およびスチレン8.8g(0.084モル)

からなるコポリマーを水溶液中で例9と同様に製造した。

【0111】固体含量31.7重量%を有する黄色の水溶液が得られた。

【0112】例11

コポリマーを

メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)150.0g(0.300モル)

無水マレイン酸32.7g(0.334モル)

ポリジメチルシロキサンビス(1-アプロピル-3-メタクリレート)(分子量1100)5.5g(0.005モル)

から溶剤不含の変更例により開始剤としてアゾジイソ酪酸ニトロルを用いて合成した。生成物は高粘性の濁った溶融物の形で沈殿し、水245gを添加することにより希釈し、20%水酸化ナトリウム水溶液74.6gでpH値7.40に調整した。暗褐色の水溶液が得られ、これは固体含量37.7重量%を有した。

【0113】例12

例11による溶剤不含の変更例により

メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)150.0g(0.300モル)および無水マレイン酸32.7g(0.334モル)

からコポリマーを製造し、これをポリマー類似反応でポリメトキシアロピレン-ブロック-エチレン-ブロック-アロピレングリコールアミン(PO32+E03)(分子量2000)9.1g(0.005モル)と90℃で反応させた。

【0114】生成物を水で希釈し、水酸化ナトリウム水溶液で中和した後で固体含量39.0重量%を有する暗赤色に着色した濁った溶液が残留した。

【0115】例13

PO単位9およびEO単位1からなるアミン末端化した一官能性ブロックコポリマー(分子量600g/モル)9.1g(0.015モル)を用いて例12を繰り返した。

【0116】得られた赤褐色の濁った溶液の固体含量は38.7重量%であった。

【0117】例14

例12のブロックコポリマーの代りに二官能性ポリオキシプロピレングリコールアミン(分子量2000)9.1g(0.005モル)を使用した。濃い褐色に着色した最終生成物は固形物39.6重量%を有した。

【0118】例15

溶剤不含の変更例においてメチルポリエチレングリコールモノアリルエーテル(分子量350)116.9g(0.334モル)および無水マレイン酸32.7g(0.334モル)を反応温度90℃で流入法により重合し、これに続いて後から95℃でポリジメチルシロキサンビス(1-アプロピル-3-アミン)(分子量1000)2.5g(0.0025モル)と反応させた。黄金色のポリマー溶融物が得られ、これを室温に冷却後水で希釈し、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。最終生成物の淡い黄色の水溶液中に固形物35.2重量%が見出された。

【0119】比較例1

スルホン化したメラミンホルムアルデヒド重合物をベースとする市販のコンクリート流動化剤 Melment L10 (SKW Trostberg社)

比較例2

ナフタリンスルホン酸-ホルムアルデヒド重合生成物をベースとする建築材料混合物を含有する水硬性結合剤用の市販の超流動化剤 LOMAR D (Henkel社)

比較例3

アクリル酸/アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルからなるコポリマーをベースとする市販のコポリマー Narlex LD36V (National Starch and Chemical社)

比較例4

商標名 POZZOLITH 330N (MBT Sandoz社)のマレイン酸モノエステルスチレンコポリマー

比較例5

例1を繰り返した、ただし例1で使用されたポリプロピレングリコールビスマレインアミド酸(分子量2000)を使用しなかった。

【0120】水性コポリマー調製物を、従来の流動化剤に比べて改良された特性を検出するために、セメント含有固形物懸濁液用流動化剤として比較試験した。

【0121】適用例1

ボートランドセメントPZ35 Kiefersfeldt

den 900gを標準砂1350g（粗粒部分：微粒部分＝2：1）および本発明による生成物または比較生成物を溶解した形で含有する水405g（水－セメント比＝0.45）とともに規格に合わせて撹拌した。個々の生成物の有効性に依存して比較可能な粘稠度が得られるように供給量を選択した。

【0122】セメントモルタルの流動度を60分の時間にわたって測定した。このために充填ホッパー（充填量1000ml）を有する長さ80cmのステンレススチ

ールトラフを使用した。

【0123】充填したホッパーを開放後120秒の時間内に一定の新たなモルタル量が達する路程が長いほど流動化剤の液化作用が良好であった。同時に製造したコンクリート混合物により空気含有量の測定を実施した。

【0124】この比較試験の結果を第1表に記載した。

【0125】

【表1】

第1表

添加剤	固形物 〔重量％〕	供給量 〔重量％ ⁽¹⁾ 〕	流動度 (mm)			気孔率 〔容積％〕
			10 分後	30 分後	60 分後	
例 1	37.4	0.20	540	540	540	2.9
例 2	35.5	0.20	590	600	600	3.7
例 3	33.7	0.20	570	560	530	3.0
例 4	37.5	0.20	510	470	460	3.0
例 5	36.4	0.20	560	560	550	3.4
例 6	36.2	0.20	570	560	560	3.6
例 7	35.5	0.20	620	620	610	3.4
例 8	36.5	0.20	600	620	600	4.3
例 9	29.4	0.25	560	560	550	3.0
例 10	31.7	0.25	560	520	500	3.0
例 11	37.7	0.20	600	680	700	3.5
例 12	39.0	0.20	650	660	660	2.9
例 13	38.7	0.20	630	630	620	3.9
例 14	39.6	0.20	600	600	600	3.2
例 15	35.2	0.20	570	570	560	4.2
比較例 1	40.5	0.50	340	220	190	1.8
比較例 2	37.0	0.50	570	520	410	3.7
比較例 4	33.3	0.25	580	520	490	2.3
比較例 5	35.8	0.20	580	590	590	10.9

(1) セメント PZ 35 含量に対して

水/セメント＝0.45

【0126】適用例2

規格に合わせてコンクリート圧力混合機中でポートルランドセメント（PZ35Kiefersfelden）5.3kgを骨材33.0kg（0～32mm）および水2.65kg（添加剤の水を差し引く）と混合した。本発明による生成物または比較生成物の水溶液を添加し、流動化剤を添加して10分または30分後にDIN 1048によるフロー度の決定を実施した（二重測

定）。

【0127】フロー度の測定に続き辺の長さ15×15×15cmの試験体を製造し、24時間後の圧縮強度および気孔率を決定した。

【0128】結果を第2表に記載した。

【0129】

【表2】

第2表 DIN 1048 によるコンクリート試験

添加剤	供給量 (重量% ⁽¹⁾)	流動度 (mm)		見かけ密度 [kg/m ³]	気孔率 (容積%)	24時間後の 強度 [N/cm ²]
		10 分後	30 分後			
例 1	0,34	360	500	2,48	2,0	9,6
例 2	0,22	575	515	2,45	2,8	7,8
例 3	0,24	555	495	2,47	2,4	8,2
例 4	0,25	550	515	2,49	1,6	9,5
例 5	0,22	560	510	2,47	2,5	9,4
例 6	0,22	370	500	2,45	2,7	9,0
例 7	0,23	575	495	2,45	3,2	8,3
例 8	0,25	575	500	2,49	1,8	7,9
例 9	0,35	555	520	2,45	2,8	7,7
例 10	0,25	550	500	2,47	2,5	9,3
例 11	0,21	555	530	2,45	3,4	9,8
例 12	0,20	580	525	2,48	2,0	10,5
例 13	0,20	580	530	2,49	1,5	9,9
例 14	0,21	575	515	2,47	2,5	9,4
例 15	0,20	540	550	2,45	3,3	6,4
比較例 1	0,40	545	455	2,50	1,1	14,5
比較例 2	0,37	540	385	2,50	1,5	16,4
比較例 3	0,23	540	435	2,46	2,8	10,6
比較例 5	0,24	555	485	2,35	7,1	5,0

(1) セメント PZ 35 含量に対して

水/セメント = 0,50

フロントページの続き

(72)発明者 ヨーゼフ ヴァイヒマン
ドイツ連邦共和国 プライズギルヒェン
ブランドフープ 2

(72)発明者 ヨハン ベンクナー
ドイツ連邦共和国 ターヘルディング フ
ィートラーシュトラッセ 3
(72)発明者 アルフレート ケルン
ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイグハ
リングシュトラッセ 24